

Rec'd PCT/PTO 30 DEC 2005

10/501 985

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 juillet 2003 (31.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/062138 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01B

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR03/00167

(22) Date de dépôt international : 20 janvier 2003 (20.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 02/00714 21 janvier 2002 (21.01.2002) FR

(84) États désignés (regional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.I. 26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : AIRIAU, Marc [FR/FR]; 13, allée de Bourrienne, F-92500 Rueil-Malmaison (FR). CHANE-CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 15, rue Suzanne, F-95600 Eaubonne (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Direction de la Propriété, Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(54) Title: MESOSTRUCTURAL MATERIALS INCLUDING NANO-SCALE CRYSTALLINE PARTICLES COMPRISING A METAL IN SOLID SOLUTION WITHIN THE CRYSTALLINE STRUCTURE THEREOF

(54) Titre : MATERIAUX MESOSTRUCTURES INTEGRANT DES PARTICULES CRISTALLINES NANOMETRIQUES COMPRENANT UN METAL EN SOLUTION SOLIDE AU SEIN DE LEUR RESEAU CRISTALLIN

WO 03/062138 A2

(57) Abstract: The invention relates to a mesostructural material, preferably thermally stable, comprising a mineral phase within which nano-scale particles of a metallic oxide are dispersed, selected from a cerium, zirconium, titanium or rare earth metal oxide other than that of cerium. Said oxide comprises at least one metallic element M in a cationic form in a solid solution within the crystalline structure of said oxide. The invention further relates to a method for production of such a material, particularly in the form of heterogeneous catalysts or as a support for catalytic species.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un matériau mésostructuré, de préférence thermiquement stable, comprenant une phase minérale, au sein de laquelle sont dispersées des particules de dimensions nanométriques comprenant un oxyde métallique à l'état cristallin, choisi parmi un oxyde de cérium, un oxyde de zirconium, un oxyde de titane, ou un oxyde d'une terre rare autre que le cérium, ledit oxyde comprenant au moins un élément métallique M sous forme cationique, en solution solide au sein du réseau cristallin dudit oxyde. L'invention concerne également un procédé d'obtention d'un tel matériau, ainsi que les utilisations de ce type de matériau, notamment à titre de catalyseurs hétérogènes, ou à titre de support pour des espèces catalytiques.

MATERIAUX MESOSTRUCTURES INTEGRANT DES PARTICULES
CRISTALLINES NANOMETRIQUES COMPRENNANT UN METAL EN
SOLUTION SOLIDE AU SEIN DE LEUR RESEAU CRISTALLIN

5 La présente invention a trait à des matériaux mésostructurés ou
mésoporeux ordonnés, thermiquement stables, et utiles notamment, en tant
que tels, à titre de catalyseurs, par exemple à titre de catalyseurs acido-
basiques ou de catalyseurs redox, ou bien à titre de supports pour des espèces
catalytiques, en particulier à titre de supports pour des espèces catalytiques
10 métalliques, notamment de type métaux nobles à l'état métallique.

Au sens de la présente invention, un matériau dit "structuré" est
un matériau présentant une structure organisée, c'est-à-dire, au sens de
l'invention, une structure qui présente au moins un pic de diffusion dans un
diagramme de diffusion de rayonnement obtenu lorsque ladite structure est
15 soumise à une diffusion de rayonnements (généralement de rayons X ou de
neutrons). Des exemples d'obtention de tels diagrammes de diffusion sont par
exemple décrits dans *Small Angle X-Rays Scattering* (Glatter et Kratky –
Academic Press London – 1982). Le pic de diffusion observé dans le
diagramme de diffusion obtenu pour un matériau structuré donné peut être
20 associé à une distance de répétition caractéristique du matériau considéré.
Cette distance de répétition caractéristique sera désignée dans la suite de la
présente description par le terme de "période spatiale de répétition" du système
structuré.

Par "matériau mésostructuré", on entend, au sens de la présente
25 invention, un matériau structuré possédant une période spatiale de répétition
comprise entre 2 et 50 nm. La structure organisée présente dans un tel
matériau sera désignée ici par le terme de "mésostructure".

Les matériaux dits "mésoporeux ordonnés" constituent un cas
particulier des matériaux mésostructurés. Il s'agit de matériaux mésoporeux,
30 c'est-à-dire des solides présentant des pores, dits "mésopores", de diamètre
moyen compris entre 2 et 50 nm, lesdits mésopores présentant de façon
caractéristique un agencement spatial organisé.

Le plus souvent, et en particulier dans le cas des matériaux mésoporeux ordonnés, l'existence d'une période spatiale de répétition se traduit, pour un matériau mésostructuré, par l'existence d'une distance de répétition au sein de la mésostructure, comprise entre 2 et 50 nm, cette 5 distance étant généralement observable sur des photographies du matériau mésostructuré en microscopie électronique.

La famille des matériaux de dénomination générique "M41S", notamment décrite par Kresge et al. dans *Nature*, vol. 359, pp. 710-712 (1992) ou par Q. Huo et al. dans *Nature*, vol. 368, pp. 317-321 (1994) constitue 10 l'exemple le plus connu de matériaux mésostructurés et mésoporeux ordonnés : il s'agit de silices ou d'aluminosilicates dont la structure est formée de canaux bi- ou tridimensionnels ordonnés selon un agencement hexagonal (MCM-41) ou cubique (MCM-48), ou encore qui possèdent une structure vésiculaire ou lamellaire (MCM-50). Bien qu'ils soient constitués d'une structure 15 présentant des canaux et non des mésopores, les composés dits MCM-41 et MCM-48 sont souvent décrits dans la littérature comme étant des matériaux mésoporeux ordonnés. Fengxi Chen et al., par exemple, décrivent ,dans Chemicals Materials, vol. 9, No 12, p. 2685 (1997), les canaux présents au sein de ces structures comme des "mésopores bi- ou tridimensionnels". En 20 revanche, les matériaux de structure vésiculaire ou lamellaire de type MCM-50, ne sauraient quant à eux être assimilés à des structures mésoporeuses, dans la mesure où leurs parties poreuses ne peuvent être considérées comme des mésopores. De telles structures seront donc uniquement désignées par le terme de "mésostructures" dans la suite de la description.

25 A titre d'exemple de mésostructures particulières, on peut également citer les matériaux dits "MSU", qui sont par exemple décrits par Bagshaw et al. dans *Science* (volume 269, pp. 1242-1244 (1995)). Ces mésostructures, dites "vermiculaires", sont schématiquement constituées d'un réseau tridimensionnel de canaux de diamètre sensiblement constant.

30 Les matériaux mésostructurés et mésoporeux ordonnés tels que les M41S ou les MSU sont généralement obtenus par un procédé dit de

"texturation par cristaux liquides", usuellement désigné par les initiales "LCT" correspondant à l'expression anglaise "*Liquid Crystal Templating*". Ce procédé "LCT" consiste à former une matrice minérale telle qu'un gel de silice ou d'aluminosilicate en présence de composés amphiphiles de type tensioactifs.

5 Le terme "texturation par cristaux liquide" vient du fait qu'on peut considérer schématiquement que la structure de cristal liquide initialement adoptée par les molécules de tensioactif imprime à la matrice minérale sa forme finale.

10 Ainsi, on peut considérer qu'au sein de la structure cristal liquide, les précurseurs minéraux se localisent sur les parties hydrophiles des 15 composés amphiphiles avant de se condenser entre eux, ce qui confère à la matrice minérale obtenue *in fine* un agencement spatial calqué sur celui du cristal liquide. Par élimination du tensioactif, notamment par traitement thermique ou entraînement par un solvant, on obtient un matériau mésostructuré ou mésoporeux ordonné, qui constitue en quelque sorte l'empreinte de la structure cristal liquide initiale. Beck et al. expliquent ainsi dans le *Journal of American Chemical Society* (vol. 114, p. 10834 ; 1992) la formation de la structure en nid d'abeille de MCM-41 par l'organisation initiale des molécules de tensioactif sous forme d'une phase cristal liquide hexagonale.

20 Il semble cependant, comme l'ont montré Davis et al. dans *Microporous Materials*, vol. 2, p. 27 (1993), que le mécanisme mis en jeu est un peu plus complexe. Il passerait en fait dans un premier temps par la formation 25 d'espèces composites constituées de micelles recouvertes de précurseurs minéraux qui s'organisent, dans une seconde étape, en un réseau hexagonal, cubique ou lamellaire. Il n'en reste pas moins cependant que l'agencement final de la matrice minérale obtenue est bien régi par la forme initiale des micelles formées par les molécules amphiphiles utilisées, ce qui justifie la dénomination "LCT" et le fait qu'on emploie généralement le terme "agent texturant" pour 30 désigner les composés amphiphiles de type tensioactif mis en œuvre lors de ce processus.

En tout état de cause, quel que soit leur mode exact d'obtention, les matériaux mésostructurés ou mésoporeux ordonnés présentent un très grand intérêt, en particulier dans le domaine de la catalyse, notamment compte tenu de leur haute surface spécifique et de leur structure ordonnée particulière.

5 En outre, il a été récemment découvert qu'il est possible de synthétiser des matériaux mésostructurés ou mésoporeux ordonnés selon une voie analogue au processus classique de texturation par des cristaux liquides, mais avec la présence additionnelle de particules de dimensions nanométriques dans le milieu de texturation. Ce type de procédé, décrit en particulier dans la
10 demande de brevet WO 01/32558, permet d'obtenir des mésostuctures qui intègrent, au sein de leurs parois, au moins une partie des particules de dimensions nanométriques introduites dans le milieu de texturation.

Il a été mis en évidence dans WO 01/32558 que l'intégration de particules de dimensions nanométriques au sein des parois de la mésostucture
15 confère au matériau une stabilité thermique accrue par rapport à celle, généralement faible, des matériaux mésostructurés du type des M41S. En outre, en choisissant des particules nanométriques de départ adaptées, il est possible de moduler en une assez large mesure les propriétés catalytiques des matériaux thermiquement stables obtenus à l'issu d'un procédé tel que celui
20 décrit dans WO 01/32558.

Toutefois, on ne sait actuellement synthétiser qu'un nombre relativement restreint de particules de dimensions nanométriques présentant à la fois une taille suffisamment faible et une chimie de surface adaptée pour pouvoir être mises en œuvre dans un procédé du type de celui décrit dans
25 WO 01/32558. De ce fait, par incorporation de particules de dimensions nanométriques au sein des parois d'une structure mésoporeuse, on ne peut actuellement accéder qu'à un nombre limité de matériaux, intégrant des particules spécifiques et présentant donc une gamme de propriétés catalytiques
30 relativement limitée.

En particulier, il n'est actuellement pas possible d'obtenir des matériaux mésostructurés thermiquement stables en mettant en oeuvre dans

un procédé de texturation du type de celui de WO 01/32558 des particules cristallines à base de matériaux de type oxydes dits "dopés", c'est-à-dire comprenant un élément métallique, autre que l'élément métallique formateur de l'oxyde, en solution solide au sein du réseau cristallin dudit oxyde.

5 En effet, même si on sait actuellement synthétiser des particules d'oxydes métalliques de dimensions très réduites (notamment de type oxyde de cérium, oxyde de titane, zircone ou oxyde de terres rares, de dimensions inférieures à 10 nm), on ne sait en revanche ni doper de telles particules en y incorporant des éléments métalliques en solution solide, ni synthétiser 10 directement des oxydes dopés sous forme de particules de dimensions suffisamment faibles et/ou de surface adaptée pour que leur utilisation dans un procédé de texturation du type de celui de WO 01/32558 conduise à l'obtention d'une mésostructure thermiquement stable.

Ainsi, en mettant en oeuvre les procédés actuellement connus, il 15 est impossible de réaliser des matériaux mésostructurés thermiquement stables intégrant au sein des parois de leur mésostructure des particules à base d'oxydes comprenant un élément métallique "dopant" en solution solide au sein du réseau cristallin, ce qui est préjudiciable, dans la mesure où ces oxydes dopés sont connus comme présentant des propriétés intéressantes, notamment 20 en termes capacité de stockage d'oxygène et/ou d'adsorption de réactifs, en catalyse acide ou basique, en catalyse redox, et/ou à titre de matériaux supports pour des espèces catalytiques de type métaux nobles à l'état métallique.

Or, les inventeurs ont maintenant découvert qu'il est en fait 25 possible de synthétiser de tels matériaux, en réalisant tout d'abord une immobilisation de particules d'oxydes métalliques au sein des parois d'une mésostructure, puis en introduisant au sein des pores de ladite mésostructure, à une concentration adaptée, un composé à base du métal qu'on souhaite introduire dans les particules (ce composé étant de préférence ledit métal sous 30 une forme cationique, éventuellement complexée, ou bien encore un alcoxyde

dudit métal), et en soumettant le solide ainsi obtenu à un traitement thermique dans des conditions contrôlées.

De façon inattendue, les inventeurs ont de plus mis en évidence que l'intégration de cations métalliques dopants en solution solide dans des particules immobilisées au sein des parois d'une mésostructure peut être réalisée à relativement faible température.

En outre, les travaux des inventeurs ont permis d'établir que, malgré les modifications de structure induites lors du processus d'intégration de cations dopants, le matériau obtenu *in fine* présente en général, en plus des propriétés catalytiques dues à la présence des particules comprenant un élément métallique en solution solide, à la fois une haute surface spécifique et une bonne stabilité thermique, ce qui permet en particulier d'envisager son utilisation à titre de catalyseur hétérogène ou à titre de support pour espèces catalytiques en catalyse hétérogène.

Sur la base de ces découvertes, la présente invention a pour but de fournir des matériaux mésostructurés présentant une surface spécifique élevée et une bonne stabilité thermique, associées à des propriétés intéressantes en catalyse, notamment des propriétés d'adsorption de réactifs, de stockage d'oxygène, de catalyse acido-basique, et/ou de catalyse redox.

Un autre but de l'invention est de fournir des matériaux mésostructurés présentant une surface spécifique élevée et une bonne stabilité thermique, et adaptés à titre de support pour des espèces catalytiques, notamment de type métaux noble à l'état métallique.

De façon plus générale, l'invention a pour but de fournir des catalyseurs hétérogènes mésoporeux de haute surface spécifique et de stabilité thermique importante.

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet un matériau mésostructuré (par exemple mésoporeux ordonné), comprenant une phase minérale, au sein de laquelle sont dispersées des particules de

dimensions nanométriques comprenant au moins un oxyde métallique à l'état cristallin, choisi parmi un oxyde de cérium, un oxyde de zirconium, un oxyde de titane, ou un oxyde d'une terre rare autre que le cérium, ledit oxyde comprenant au moins un élément métallique M, sous forme cationique, en solution solide au sein du réseau cristallin dudit oxyde.

Par "terre rare", on entend un élément choisi parmi l'yttrium ou les lanthanides, les lanthanides désignant l'ensemble des éléments dont le numéro atomique est compris, de façon inclusive, entre 57 (lanthane) et 71 (lutécium)

De façon préférentielle, le matériau mésostructuré de l'invention est thermiquement stable. Ainsi, le matériau de l'invention conserve en général un caractère mésostructuré lorsqu'il est soumis à un traitement thermique à une température de 400°C pendant une durée de 6 heures. De préférence, le matériau selon l'invention conserve ce caractère mésostructuré même lorsqu'il est soumis, pendant la même durée, à une température de 500°C, et de préférence à une température supérieure, pouvant avantageusement aller jusqu'à 600°C, voire jusqu'à 700°C, et même, dans certains cas particuliers, jusqu'à 800°C, et encore plus préférentiellement jusqu'à 900°C.

En général, lorsqu'on soumet le matériau à un traitement thermique de 6 heures aux températures précitées, on observe, en plus de la conservation du caractère mésostructuré, une relativement bon maintien de la surface spécifique, c'est-à-dire que, suite au traitement thermique, la surface spécifique BET dudit matériau ne varie en général pas d'un facteur excédant 50 %, ce facteur restant de préférence inférieur ou égal à 40 %, et avantageusement inférieur ou égal à 30 %. Le facteur de variation de la surface BET auquel il est fait référence est calculé par le ratio $(S_i - S_f)/(S_i)$, où "S_i" désigne la surface spécifique BET mesurée avant traitement thermique ; et où "S_f" désigne la surface spécifique BET mesurée après traitement thermique, les surfaces spécifiques BET précitées étant mesurées selon la méthode "BRUNAUER-EMMET-TELLER" décrite dans *the Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, page 309 (février 1938). Par ailleurs, on constate le plus souvent que la répartition poreuse du matériau, déterminée par la méthode

BET, est sensiblement la même avant et après un traitement thermique de 6 heures aux températures précitées.

A propos de la stabilité thermique des matériaux de l'invention, il est à noter que l'exposition de matériaux mésostructurés à des températures élevées mène généralement à une fragilisation de ces matériaux, notamment du fait de la diminution de l'épaisseur des parois de leur mésostucture, ce qui peut mener à un effondrement de ladite structure. La présente invention permet, de façon surprenante de fournir des composés très stables en température.

Avantageusement, les matériaux mésostructurés de la présente invention sont des solides présentant, au moins à un niveau local, une ou plusieurs mésostucture(s) choisie(s) parmi :

- les mésostuctures mésoporeuses de symétrie hexagonale tridimensionnelle P63/mmc, de symétrie hexagonale bidimensionnelle P6mm, de symétrie cubique tridimensionnelle Ia3d, Im3m ou Pn3m ;
- les mésostuctures de type vésiculaires ou lamellaires ; ou
- les mésostuctures de type vermiculaires.

En ce qui concerne la définition de ces différentes symétries et structures, on pourra se référer par exemple aux articles de *Chemical Materials*, vol. 9, No 12, pp. 2685-2686 (1997), de *Nature*, vol. 398, pp.223-226 (1999), ou de *Science*, vol. 269, pp. 1242-1244 (1995).

Les "particules de dimensions nanométriques" présentes au sein des matériaux de l'invention sont de préférence des particules de morphologie sphérique ou isotrope dont au moins 50% de la population possède un diamètre moyen compris entre 1 et 10 nm, avantageusement inférieur à 6 nm, avec une répartition granulométrique de ces particules avantageusement monodisperse.

De façon plus spécifique, les "particules de dimensions nanométriques" présentes dans le matériau de l'invention peuvent également désigner, selon un mode particulier, des particules anisotropes de type

bâtonnets, à la condition que, pour au moins 50% de la population de ces particules, le diamètre transversal moyen reste compris entre 1 et 10 nm et la longueur ne dépasse pas 100 nm, avec une répartition granulométrique de ces particules de préférence monodisperse.

5 Les particules de dimensions nanométriques à base d'oxyde métallique qui sont présentes dans le matériau de l'invention sont des particules au moins partiellement cristallines, au sein desquelles l'oxyde métallique présente généralement un taux de cristallinité allant de préférence de 30 à 100 % en volume. Le taux de cristallinité volumique d'un oxyde métallique donné, présent au sein des particules de dimensions nanométriques du matériau de l'invention, peut être calculé par le rapport de l'aire d'un pic de diffraction obtenu par diffraction pour un échantillon témoin dudit oxyde à l'état totalement cristallisé, rapporté à l'aire du même pic de diffraction obtenu pour un échantillon du matériau selon l'invention.

15 La présence de ces particules partiellement cristallisées au sein de la phase minérale confère aux matériaux mésostructurés de l'invention, en plus d'un agencement ordonné de leur réseau de pores, un taux de cristallinité global généralement au moins égal à 10% en volume, et préférentiellement supérieur à 30% en volume, ce taux de cristallinité volumique global étant calculé en multipliant le taux de cristallinité volumique déterminé expérimentalement pour les particules, selon la méthode décrite ci-dessus, par la fraction de volume du matériau qui est occupée par lesdites particules.

Par "taux de cristallinité d'un matériau mésostructuré" au sens de l'invention, on entend le taux de cristallinité propre des parois de la structure, qui prend globalement en compte à la fois la cristallinité éventuelle de la phase minérale liante et la cristallinité des particules de dimensions nanométriques incluses dans cette phase liante. A ce sujet, il faut donc bien souligner que la *cristallinité* du matériau, au sens de l'invention, correspond à une organisation microscopique détectable notamment par diffraction (par exemple par diffraction de rayons X aux grands angles), qui est à distinguer en particulier de l'*ordre* présenté, à un niveau plus macroscopique, par la mésostructure du matériau.

De façon caractéristique, les particules de dimensions nanométriques intégrées dans la phase minérale liante des matériaux de l'invention sont des particules à base d'un oxyde métallique qui comprend au moins un métal M à l'état cationique, dit élément "dopant", qui est présent en 5 solution solide, généralement en solution solide d'insertion et/ou de substitution, au sein de la structure cristalline de l'oxyde.

Par "cations présents en solution solide au sein d'un oxyde métallique", on entend des cations présents, à titre de cations d'insertion et/ou de substitution, au sein d'un oxyde métallique cristallin jouant de façon 10 caractéristique le rôle d'un réseau cristallin hôte, lesdits cations représentant généralement strictement moins de 50% en mole de la quantité totale de cations métalliques présents dans l'oxyde, c'est-à-dire que les cations intégrés en solution solide préférentiellement de cations minoritaires par rapport aux cations constitutifs de l'oxyde métallique où ils sont intégrés en solution solide, 15 la teneur en lesdits cations pouvant toutefois atteindre 50% dans certains cas. Un oxyde cristallin intégrant des cations en solution solide conserve la structure de l'oxyde cristallin à l'état pur, de légères modifications des paramètres de mailles pouvant cependant être observées, par exemple en accord avec la loi de Vegard. Un oxyde cristallin intégrant des cations en solution solide présente 20 de ce fait généralement un diagramme de diffraction de rayons X similaire à celui de l'oxyde mixte pur, avec un décalage plus ou moins important des pics.

De préférence, au sein de l'oxyde métallique des particules incluses dans les matériaux de l'invention, la quantité de cations de l'élément "dopant" M en solution solide (ou de la totalité des cations dopants en solution 25 solide (incluant les cations M), lorsque plusieurs dopants sont présents) représente au moins 0,2 % en mole de la quantité totale de cations métalliques présents dans l'oxyde, avantageusement au moins 0,5 % en mole, et encore plus avantageusement au moins 1% en mole. De façon générale, on préfère le plus souvent que la teneur en cations "dopants" (cations de l'élément M, 30 éventuellement en association avec d'autres cations dopants) soit la plus élevée possible. Ainsi, lorsque cela est envisageable, notamment compte tenu de la nature du ou des élément(s) dopant(s) et de l'oxyde au sein duquel il sont

introduits en solution solide, on préfère que la teneur en cations "dopants" soit au moins égale à 5%, de préférence au moins égale à 20%, et encore plus avantageusement au moins égale à 30%, voire au moins égale à 40%.

La nature exacte des cations du métal M dont la présence est
5 envisageable dépend de la nature de l'oxyde métallique au sein duquel il est intégré en solution solide.

Ainsi, lorsque les particules de dimensions nanométriques intégrées dans la phase minérale liante des matériaux de l'invention sont des particules à base d'oxyde de cérium, l'élément M présent à l'état cationique en
10 solution solide peut, de façon générale, être choisi parmi les terres rares autres que le cérium, les métaux de transitions susceptibles de pouvoir être intégrés sous forme cationique en solution solide au sein d'un oxyde de cérium (en particulier le zirconium ou, le manganèse), ou bien encore parmi les métaux alcalino-terreux (notamment le baryum, le calcium, ou le strontium), ledit métal
15 M désignant de préférence une terre rare autre que le cérium (avantageusement le lanthane, l'yttrium, le néodyme, le praséodyme, le dysprosium ou leuropium), ou bien le zirconium. La quantité de cations du métal M qu'on peut introduire en solution solide au sein d'un oxyde de cérium dépend de la nature dudit métal M. Lorsque le métal M dopant représente le
20 zirconium ou une terre rare autre que le cérium, la quantité de cations du métal M qu'on peut intégrer en solution solide peut représenter jusqu'à 50% en mole de la quantité totale de cations métalliques présents dans l'oxyde dopé.

Selon un autre mode de réalisation, les particules de dimensions nanométriques intégrées dans la phase minérale liante des matériaux de l'invention sont des particules à base d'oxyde de zirconium. Dans ce cas, le métal M présent à l'état cationique en solution solide peut être choisi parmi le cérium, les terres rares autres que le cérium, les métaux de transitions susceptibles de pouvoir être intégrés sous forme cationique en solution solide au sein d'un oxyde de zirconium, ou bien encore parmi les métaux alcalino-terreux (notamment le baryum, le calcium, ou le strontium), ledit métal M désignant de préférence une terre rare (avantageusement le cérium, le

lanthane, l'yttrium, le néodyme, le praséodyme, le dysprosium ou leuropium). Lorsque le métal M dopant représente le cérium ou une autre terre rare, la quantité de cations du métal M qu'on peut intégrer en solution solide peut représenter jusqu'à 50% en mole de la quantité totale de cations métalliques 5 présents dans l'oxyde dopé.

Lorsque les particules de dimensions nanométriques intégrées dans la phase minérale liante des matériaux de l'invention sont des particules à base d'oxyde de titane, le métal M présent à l'état cationique en solution solide peut être choisi parmi les terres rares, les métaux de transitions susceptibles de 10 pouvoir être intégrés sous forme cationique en solution solide au sein d'un oxyde de titane, ou bien encore parmi les métaux alcalino-terreux (notamment le baryum, le calcium, ou le strontium), ledit métal M étant de préférence un élément formateur d'une phase de type rutile ou anatase. Avantageusement, dans des particules à base d'oxyde de titane, le métal M "dopant" est une terre 15 rare ou bien le manganèse, l'étain, le vanadium, le niobium, le molybdène ou l'antimoine.

Enfin, lorsque les particules de dimensions nanométriques intégrées dans la phase minérale liante des matériaux de l'invention sont des particules à base d'un oxyde de terre rare, le métal M présent à l'état cationique en solution solide peut être choisi parmi les terres rares autres que la terre rare constitutive dudit oxyde, les métaux de transitions susceptibles de pouvoir être 20 intégrés sous forme cationique en solution solide au sein dudit oxyde de terre rare, ou bien encore parmi les métaux alcalino-terreux (notamment le baryum, le calcium, ou le strontium), ledit métal M étant alors de préférence choisi parmi 25 le cérium, le zirconium, le lanthane, l'yttrium, le néodyme, le praséodyme, le dysprosium ou leuropium.

La phase minérale (ou matrice minérale) du matériau mésostructuré de la présente invention, qui intègre les particules de dimensions nanométriques définies précédemment, constitue une phase amorphe à

partiellement cristalline. De façon préférentielle, cette phase minérale est au moins partiellement constituée de silice.

Notamment lorsqu'elle est à base de silice, la phase minérale peut comprendre en outre des composés à base de l'élément dopant M qui est présent par ailleurs en solution solide au sein des particules de dimensions nanométriques.

Dans ce cadre, la phase minérale peut par exemple comprendre des cations métalliques du métal M et/ou des clusters à base du métal M, dispersés, de préférence de façon homogène, au sein de ladite phase minérale, par exemple dans une matrice à base de SiO_2 . Par "cluster" à base du métal M, on entend une entité polyatomique de dimension inférieure à 2 nm, de préférence inférieure à 1 nm, comprenant au moins des atomes du métal M, à l'état d'oxydation 0 ou à un état d'oxydation supérieur (typiquement, il s'agit de clusters à base d'espèces oxydes et/ou hydroxydes du métal M, par exemple des entités polyatomiques au sein desquels plusieurs atomes du métal M sont reliés entre eux par des ponts -O- ou -OH-, chacun des atomes du métal M pouvant être relié à un ou plusieurs groupements -OH).

La phase minérale des matériaux de l'invention peut également comprendre des cations métalliques de l'élément M et/ou des clusters à base du métal M, à la surface de ladite phase minérale, par exemple à la surface d'une matrice à base de silice. Cela peut notamment être le cas lorsque le métal M est le zirconium, le manganèse, ou bien encore une terre rare (en particulier le lanthane, l'yttrium, le néodyme, le praséodyme, le dysprosium ou leuropium).

Selon une variante avantageuse, la phase minérale des matériaux de l'invention comprend des cations métalliques de l'élément M et/ou des clusters à base du métal M, à la fois dispersés au sein de ladite phase minérale et à la surface de ladite phase minérale. Cette variante peut être particulièrement intéressante lorsque le métal M est le zirconium, le manganèse, le baryum, ou une terre rare telle que le lanthane, l'yttrium, le

néodyme, le praséodyme, le dysprosium ou leuropium). Les matériaux présentant ce type de phase minérale possèdent souvent une stabilité thermique accrue, généralement associée à des propriétés catalytiques intéressantes, notamment des propriétés acido-basique et/ou redox, ce qui peut 5 par exemple les rendre adaptés pour la catalyse hétérogène de réactions d'oxydation ou de catalyse basique à des températures relativement importantes, notamment des réactions d'oxydation d'hydrocarbures (alcanes, aromatiques...).

La phase minérale présente dans les matériaux de l'invention, 10 également désignée par le terme de matrice minérale, joue un rôle caractéristique de liant entre les particules de dimensions nanométriques. En d'autres termes, les particules de dimensions nanométriques présentes dans le matériau sont spécifiquement localisées au sein de cette phase liante, c'est à dire au sein des parois de la structure mésoporeuse. Il est donc à souligner que 15 les matériaux selon l'invention sont en particulier à distinguer de matériaux mésoporeux incluant des particules dans l'espace interne de leurs pores.

On préfère souvent qu'une partie au moins des particules intégrées dans la phase minérale liante soit en contact avec les parties poreuses constituant l'espace interne du matériau. En d'autres termes, le matériau selon l'invention est préférablement un matériau où la phase minérale 20 joue effectivement un rôle de liant inter-particulaire, mais n'englobe pas totalement les particules de dimensions nanométriques qu'elle contient.

Il est important de considérer le rôle primordial de consolidation 25 inter-particulaire de la phase minérale. En effet, de façon à favoriser la formation d'une structure où les particules sont partiellement mises à nu, on serait tenté *a priori* de diminuer fortement le rapport phase minérale liante/particules. Or, il apparaît que la stabilité de la structure n'est généralement pas assurée lorsque le rapport molaire matrice minérale/particules se situe en deçà de la proportion de 20:80.

De ce fait, le rapport molaire matrice minérale/particule de 30 dimensions nanométriques est avantageusement compris dans les matériaux

selon l'invention entre 20:80 et 99,5:0,5, et avantageusement entre 40:60 et 95:5. De façon encore plus préférée, ce rapport molaire est compris entre 40:60 et 92:8.

Selon une variante particulière, les matériaux de l'invention peuvent également comprendre des cristallites à base d'oxyde, d'hydroxyde, d'oxy-hydroxyde, de carbonate ou d'hydroxy-carbonate de l'élément "dopant" M qui est présent par ailleurs en solution solide dans les particules de dimensions nanométriques définies précédemment. Le cas échéant, ces cristallites sont incluses dans la matrice et/ou présentes à sa surface. Ces cristallites sont de préférence à base d'oxyde de zirconium, d'hydroxyde et/ou d'oxyde de manganèse, d'hydroxyde et/ou d'oxyde d'une terre rare (notamment d'oxyde de lanthane), ou bien encore à base d'un oxyde, carbonate ou hydroxy-carbonate d'un métal alcalino-terreux, notamment de baryum, de strontium ou de calcium. Lorsqu'elles sont présentes, on préfère que ces cristallites à base de l'élément M possèdent une taille inférieure ou égale à 700 nm, et de préférence inférieure ou égale à 500 nm. Ainsi, de façon particulièrement avantageuse, ces cristallites ont une taille comprise entre 2 nm et 200 nm.

Des clusters et/ou des cristallites à base du métal M, du type de ceux qui sont potentiellement présents au sein et/ou à la surface de la phase minérale, peuvent également être présents, dans certains cas, au sein et/ou à la surface des particules de dimensions nanométriques qui sont dispersées au sein de cette phase. La présence de ces clusters et/ou cristallites peut conférer au matériau des propriétés catalytiques accrues.

Selon l'invention, l'épaisseur globale des parois de la structure mésoporeuse, qui intègrent les particules de dimensions nanométriques et les cristallites et/ou clusters éventuels à base du métal M, est généralement comprise entre 2 et 12 nm, et le plus souvent entre 3 et 10 nm.

D'autre part, les matériaux de l'invention présentent généralement une surface spécifique BET élevée, le plus souvent comprise entre 750 et 2300 m² par cm³ de matériau. Exprimée en unités de surface par unité de

masse, cette surface spécifique BET est, en règle générale, comprise entre 120 et 600 m²/g.

Le plus souvent, si on soumet un matériau selon l'invention à un traitement thermique de 6 heures à 800°C, sa surface spécifique BET reste au moins égale à 750 m² par cm³ de matériau, cette surface spécifique BET étant typiquement comprise entre 800 et 1100 m² par cm³ de matériau (et le plus souvent, entre 120 et 300 m²/g). De préférence, suite à un traitement thermique à 800°C pendant 6 heures, la surface spécifique BET d'un matériau selon l'invention reste au moins égale à 900 m² par cm³.

Par ailleurs, un matériau selon l'invention est avantageusement tel que, suite à un traitement thermique de 6 heures à 400°C, sa surface spécifique BET est au moins égale à 1500 m² par cm³ de matériau, cette surface spécifique BET étant typiquement comprise entre 1600 et 2300 m² par cm³ de matériau (et le plus souvent, entre 250 et 600 m²/g), cette surface spécifique étant avantageusement au moins égale à 1800 m² par cm³ de matériau.

Dans le cas d'une structure mésoporeuse ordonnée, le diamètre des pores est généralement au moins égal à 2 nm. Ce diamètre est le plus souvent inférieur ou égal à 8 nm, et, le plus souvent, il est inférieur ou égal à 6 nm.

Selon un second aspect, la présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un matériau mésostructuré intégrant des particules à base d'oxydes comprenant un élément métallique M en solution solide tel que défini précédemment. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives consistant à :

(a) réaliser une mésostructure minérale intégrant, au sein de ses parois, des particules de dimensions nanométriques comprenant un oxyde métallique à l'état cristallin, choisi parmi un oxyde de cérium, un oxyde de

zirconium, un oxyde de titane, ou un oxyde d'une terre rare autre que le cérium ;

(b) introduire, au sein de la structure mésoporeuse obtenue, un composé à base dudit élément M (de préférence ledit métal M sous forme cationique, éventuellement complexée, ou bien encore un alcoxyde du métal M), la teneur totale en élément M introduit au sein de la structure, rapportée à la surface totale développée par la mésostructure, étant inférieure à 5 micromoles de cation par m² de surface; et

(c) soumettre la mésostructure ainsi réalisée à une température au moins égale à 300 °C, et non supérieure à 1000 °C,

ce par quoi on intègre au moins une partie de l'élément M sous la forme de cations en solution solide au sein de l'oxyde présent dans les particules de dimensions nanométriques introduites lors de l'étape (a), ce qui mène à l'obtention d'un matériau selon l'invention.

L'étape (a) du procédé de l'invention peut être conduite selon tout moyen connu de l'homme du métier. Toutefois, cette étape (a) est de préférence conduite en mettant en œuvre le procédé qui fait l'objet de la demande de brevet WO 01/32558, c'est-à-dire en mettant en œuvre les étapes consistant à :

(a1) former un milieu initial, de préférence aqueux ou hydro-alcoolique, avantageusement de pH inférieur à 4, comprenant un agent texturant, à savoir un composé amphiphile de type tensioactif, notamment un copolymère, de préférence non chargé dans les conditions de mise en œuvre du procédé, et susceptible de former des micelles dans le milieu réactionnel (notamment un tensioactif non ionique de type copolymère séquencé, et plus préférentiellement un copolymère tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène)) ;

(a2) ajouter au milieu de l'étape (a1) une dispersion colloïdale de particules de dimensions nanométriques à base d'un oxyde métallique à l'état cristallin, choisi parmi un oxyde de cérium, un oxyde de

zirconium, un oxyde de titane, ou un oxyde d'une terre rare autre que le cérium, avec de préférence un diamètre hydrodynamique d'au moins 50% de la population des particules colloïdales compris entre 1 et 15 nm, et une répartition granulométrique préférentiellement monodisperse de ces particules colloïdales ;

(a3) former, par ajout dans le milieu d'un précurseur minéral (généralement un composé de type silicate alcalin ou alcoxyde de silicium), une phase minérale mésostructurée, le plus souvent au moins partiellement, voire essentiellement, constituée de silice, ladite phase minérale intégrant alors, au sein des parois de cette structure, au moins une partie des particules de dimensions nanométriques introduites lors de l'étape (a2) ; et

(a4) éliminer l'agent texturant, notamment par traitement thermique ou bien entraînement par un solvant,

ces étapes étant éventuellement suivies d'une ou plusieurs étapes de lavage, séchage, calcination, et/ou attaque chimique partielle contrôlée de la phase minérale, par exemple par NH₄OH, NaOH ou HF.

En tout état de cause, on préfère généralement que la structure mésoporeuse obtenue à l'issue de l'étape (a) possède une surface spécifique BET au moins égale à 1800 m² par cm³ de matériau, de préférence au moins égale à 2100 m² par cm³ de matériau, et encore plus avantageusement de l'ordre de 2400 m² par cm³ de matériau, c'est à dire, en général, entre 2200 et 2500 m² par cm³ de matériau. On préfère par ailleurs que cette mésostucture réalisée lors de l'étape (a) possède un volume poreux au moins égal à 0,2 cm³/g pour ses pores de dimensions inférieures ou égales à 20 nm.

Quel que soit le mode exact de mise en œuvre de l'étape (a), les particules de dimension nanométriques à base d'un oxyde métallique qui sont immobilisés au sein de la mésostucture minérale sont de préférence des particules d'oxyde de cérium du type de celles décrites notamment dans les demandes de brevets FR 2 416 867, EP 0 206 906 ou EP 208 580, des

particules d'oxyde de zircone telles que décrites dans le *Journal of Gel Science Technology*, vol. 1, p. 223 (1994), des particules nanométriques d'oxyde de titane telles que décrites dans l'article de *Chemical Materials*, vol. 10, pp. 3217-3223 (1998), ou bien des particules d'oxyde de terre rare du type de celles décrites dans la demande de brevet européenne EP 308 311.

De façon plus générale, les particules d'oxydes métalliques mises en œuvre peuvent également être obtenues notamment par traitement acide, lavage ou dispersion de poudres ultrafines obtenues par exemple par des procédés de synthèse à haute température du type des combustions de chlorures métalliques dans une flamme connues de l'homme du métier.

L'étape (b) du procédé consiste à réaliser une imprégnation d'au moins une partie des zones poreuses de la mésostructure réalisée dans l'étape (a) avec un composé de l'élément M que l'on souhaite introduire à titre de "dopant" en solution solide au sein des particules d'oxydes intégrées au sein des parois de la mésostructure. Généralement, cette imprégnation est réalisée en introduisant lesdits cations de l'élément M au sein de la mésostructure en les dispersant au sein d'une phase vecteur, liquide ou gazeuse, cette phase vecteur étant de préférence un milieu liquide, en général un milieu aqueux ou hydro-alcoolique, ou bien encore un milieu solvant organique.

Ainsi, l'étape (b) consiste le plus souvent à réaliser une imprégnation d'au moins une partie des zones poreuses de la mésostructure réalisée dans l'étape (a) avec une solution, généralement aqueuse, d'un sel d'un cation du métal M, de préférence d'un nitrate, oxy-nitrate, oxalate, et/ou acéate du métal M, ou bien avec une solution aqueuse ou hydro-alcoolique comprenant des cations du métal M à l'état complexé, ou bien encore avec une solution, généralement en milieu solvant organique anhydre, comprenant un alcoxyde du métal M. Toutefois, selon des modes de mise en œuvre particuliers, on peut également envisager dans l'étape (b) l'utilisation de dispersions de clusters à base du métal M (notamment des clusters à base d'oxyde et/ou d'hydroxydes du métal M), ou bien encore une phase gazeuse

comportant un composé du métal (cette phase gaz étant préférentiellement constituée par ledit composé à l'état gazeux).

Dans l'étape (b), il est nécessaire que la concentration globale en cation de l'élément M introduits au sein des zones poreuse soit relativement faible, notamment de façon à ne pas observer une diminution trop importante de la surface spécifique du matériau, voire un colmatage des pores, suite au traitement thermique de l'étape (c). Cette concentration globale est telle que la teneur totale en cations dudit élément M, rapportée à la surface totale développée par la mésostucture, reste, en règle générale, inférieure à 5 micromoles de cation par m^2 de surface. De préférence, cette teneur reste au moins égale à 1 micromole de cation par m^2 de surface. La "surface totale du matériau mésostucturé" à laquelle il est fait référence ici est calculée en multipliant la surface spécifique BET, mesurée en m^2/g pour le matériau mésostucturé obtenu à l'issue de l'étape (a), par la masse dudit matériau.

On préfère en général que, lors de l'étape (b), les composés à base du métal M soient introduits au sein de la mésostucture sous la forme d'une solution, en milieu aqueux ou hydro-alcoolique, ou bien encore au sein d'un solvant organique. Dans ce cadre, de façon à se placer dans les conditions de concentration précitées, la concentration globale C en cations M au sein du milieu qui se retrouve incorporé dans la mésostucture à l'issue de l'étape (b) est en général inférieure à 2 mol/L et elle est de préférence comprise entre 0,1 mol/L et 1,5 mol/L, cette concentration étant avantageusement inférieure ou égale à 1 mol/L. Il est à noter que, dans le cadre du présent procédé, il est possible de réaliser une imprégnation avec des solutions relativement concentrées, la concentration C pouvant être supérieure à 0,5 mol/L, voire à 0,7 mol/L dans la plupart des cas. Pour parvenir à l'incorporation d'une solution présentant une telle concentration C au sein du matériau mésostucturé issu de l'étape (a), l'étape (b) peut être conduite selon deux voies possibles.

Ainsi, selon une première variante envisageable, l'étape (b) peut être conduite en immergeant le matériau mésostucturé obtenu à l'issu de l'étape (a) au sein d'une solution comprenant l'élément M à une concentration

de l'ordre de la concentration C (généralement comprise entre 0,1 et 1,5 mol/L, et avantageusement entre 0,2 et 1 mol/L), puis en filtrant le milieu obtenu. Le solide imprégné recueilli suite à la filtration comprend alors effectivement au sein de ses zones poreuses une solution comprenant un composé du métal M,
5 avec la teneur recherchée en métal M.

Selon une autre variante possible, l'étape (b) peut également être conduite en immergeant le matériau mésostructuré obtenu à l'issu de l'étape (a) au sein d'une solution comprenant l'élément M à une concentration proche de la concentration C (en général à une concentration avantageusement comprise
10 entre 0,2 et 1,5 mol/L, et de préférence entre 0,4 et 1,2 mol/L), puis en soumettant le milieu obtenu à une centrifugation. Sous réserve de ne pas conduire la centrifugation dans des conditions trop poussées (typiquement, la centrifugation est réalisée, à raison de 2000 à 5000 tours par minutes, pendant une durée n'excédant généralement pas 30 minutes), le culot de centrifugation
15 obtenu est un solide imprégné qui comprend, au sein de ses zones poreuses, une solution comprenant l'élément M à la concentration recherchée.

Quel que soit le mode exact de mise en œuvre de l'étape (b), le solide imprégné obtenu à l'issu de cette étape est ensuite soumis à une étape (c) de traitement thermique. Cette étape (c) est essentiellement destinée à
20 réaliser une intégration au moins partielle de cations de l'élément M en solution solide au sein des particules à base d'oxyde incluses dans les parois de la mésostucture. A cet effet, elle comprend un traitement du matériau à une température au moins égale à 300°C, cette température étant de préférence au moins égale à 350 °C, des températures supérieures n'étant généralement pas requises pour ce qui est de l'intégration des cations de l'élément M au sein des particules à base d'oxyde. A ce propos, il faut bien souligner que le procédé de
25 la présente invention permet, de façon surprenante, d'intégrer des cations métalliques dopants en solution solide d'insertion et ou de substitution au sein de l'oxyde métallique des particules de dimensions nanométriques à des températures faibles, ce qui permet notamment d'obtenir des matériaux
30

mésostucturés fonctionnalisés présentant des surfaces spécifiques très importantes.

Toutefois, dans certains cas de figure, il peut être avantageux de réaliser le traitement thermique de l'étape (c) à une température au moins égale à 400°C, voire au moins égale à 500°C, notamment de façon à améliorer certaines caractéristiques physiques et/ou chimiques du matériau (concentrations en sites catalytiques actifs, activités catalytiques spécifiques...), ce qui n'affecte généralement pas de façon excessive la surface spécifique du matériau. Néanmoins, de façon à ne pas remettre en cause la stabilité de la mésostucture, la température du traitement thermique ne doit en général pas dépasser 1000°C, et, de préférence, elle reste inférieure à 950°C, avantageusement inférieure ou égale à 900°C, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 850°C.

De façon optionnelle, notamment dans le cas où le métal M est introduit dans l'étape (b) sous forme d'une solution, l'étape (c) peut comprendre une étape de séchage, préalablement au traitement thermique. Dans ce cas, ce séchage préalable est généralement conduit de la façon la plus lente possible, notamment de façon à favoriser les échanges ioniques. A cet effet, le séchage est le plus souvent conduit à une température comprise entre 15 et 80°C, de préférence à une température inférieure à 50°C, voire à 40°C, et avantageusement à température ambiante. Ce séchage peut être effectué sous atmosphère inerte (azote, Argon) ou sous atmosphère oxydante (air, oxygène) en fonction des composés présents dans le matériau. Dans le cas où le métal M est introduit au sein du matériau sous forme d'un alcoxyde, le séchage est avantageusement conduit sous atmosphère exempte d'eau.

De façon particulièrement avantageuse, l'étape (c) peut être conduite en soumettant le solide à un gradient de température, d'une température initiale comprise entre 15 et 95°C, à une température finale comprise entre 350°C et 1000°C, avantageusement avec une montée en température comprise entre 0,5 °C par minute et 2 °C par minute, et avec un ou plusieurs paliers successifs de maintien à des températures intermédiaires,

de préférence comprise entre 350 et 600°C, pendant des durées variables, généralement comprises entre 1 heure et 24 heures.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le procédé de l'invention peut comprendre, suite au processus 5 d'imprégnation/traitement thermique des étapes (b) et (c), un ou plusieurs cycles ultérieurs d'imprégnation/ traitement thermique mettant en oeuvre des étapes de type (b) et (c), conduites sur le solide obtenu à l'issu du cycle précédent. Par mise en œuvre de ce type de procédé à plusieurs cycles 10 d'imprégnation/traitement thermique successifs, on parvient à réaliser une très bonne incorporation de l'élément M en solution solide au sein des particules d'oxydes intégrées aux parois lors de l'étape (a). On peut également envisager la mise en œuvre de plusieurs cycles d'imprégnation/traitement thermique mettant en œuvre dès éléments dopant de type M distincts, ce par quoi on peut 15 obtenir des matériaux intégrant des particules d'oxydes dopés par plusieurs éléments métalliques en solution solide.

Il est par ailleurs à noter que le ou les processus d'imprégnation/traitement thermique mis en œuvre peuvent mener, parallèlement à une intégration de l'élément M en solution solide au sein des particules d'oxydes, à une intégration de cet élément sous forme cationique ou 20 sous forme de cluster au sein et/ou à la surface de la phase minérale liante de la mésostрукture, en particulier lorsque cette phase liante est au moins partiellement constituée de silice. De plus, à l'issue d'une étape de traitement thermique de type (c), on observe souvent la formation de cristallites à base d'un composé du métal M, notamment de type oxyde, hydroxyde, oxy-hydroxyde, carbonate ou hydroxy-carbonate, à la surface de la phase liante, 25 et/ou au moins partiellement intégrées dans celle-ci. On peut également observer la formation des clusters ou cristallites précités à la surface et/ou au sein des particules d'oxydes.

On observe bien sûr des résultats différents en fonction de 30 l'élément dopant M utilisé. Dans le cas de la mise en œuvre d'une mésostрукture initiale intégrant des particules nanométriques à base d'oxyde de

cérium dispersées au sein d'une phase minérale à base de silice, si l'élément M désigne le zirconium ou le manganèse, on observe plutôt l'apparition de cristallites d'oxydes du métal M et/ou l'intégration de cations du métal M à la surface de la silice, généralement de façon homogène. Avec d'autres dopants,
5 on peut observer en outre l'intégration de cations au sein de la matrice de silice.

Il est à souligner que, de façon surprenante, en dépit des étapes d'imprégnation/traitement thermique imposées au cours du procédé de l'invention, les solides obtenus en mettant en œuvre les étapes de type (a), (b) et (c) présentent une surface spécifique BET qui reste relativement élevée, et
10 qui représente généralement au moins 50%, avantageusement au moins 60%, et encore plus préférentiellement au moins 65 % de la surface spécifique BET du matériau mésostructuré obtenu à l'issue de l'étape (a).

Compte tenu de leur haute spécificité et de leurs propriétés particulières en termes d'acido-basité, éventuellement associées à des propriétés oxydantes, les matériaux de la présente invention peuvent se révéler particulièrement utiles à titre de catalyseurs hétérogènes, notamment à titre de catalyseurs hétérogènes acides, basiques ou redox.
15

De façon spécifique, il est à souligner que, parmi ces catalyseurs, les matériaux de l'invention à base de particules d'oxyde de cérium intégrant du zirconium en solution solide, ou inversement les matériaux à base de particules d'oxyde de zirconium intégrant du cérium en solution solide, se révèlent particulièrement intéressants dans la mesure où ils possèdent des capacités importantes de stockage d'oxygène. Les matériaux de l'invention à base de particules d'oxyde de cérium intégrant du zirconium en solution solide
20 présentent par ailleurs, en général, une stabilité thermique importante.
25

Les matériaux mésostructurés de l'invention comprenant au sein des parois de leurs mésostuctures des particules d'oxyde de cérium intégrant du manganèse en solution solide, qui sont des catalyseurs hétérogènes basiques modérés, se révèlent particulièrement utiles à titre de catalyseur
30 d'absorption, en atmosphère oxydante, d'oxydes azotés, tels que les composés

dits NO_x (NO, NO₂, N₂O notamment) qui sont présent dans certains effluents gazeux.

Par ailleurs, les matériaux de l'invention, en particulier les matériaux à base de particules d'oxyde de cérium intégrant des cations de zirconium ou d'une terre rare (autre que le cérium) en solution solide, peuvent se révéler particulièrement utiles à titre de supports pour des espèces catalytique, notamment des espèces métallique de type métaux nobles (platine par exemple).

Ces différentes utilisations constituent un autre objet de la présente invention. Les catalyseurs obtenus en supportant des espèces catalytiques sur un matériau de l'invention constituent encore un autre objet de l'invention.

Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront de façon encore plus nette au vu des exemples illustratifs exposés ci-après.

Exemple 1 : préparation d'un matériau mésostructuré intégrant, au sein d'une matrice minérale liante de silice, des particules nanométriques d'oxyde de cérium dopées par du zirconium en solution solide.

5

1-1. Préparation d'une dispersion colloïdale aqueuse (D) de particules d'oxyde de cérium

10

On a obtenu une dispersion aqueuse de colloïdes cristallisés d'oxyde de cérium CeO₂, de diamètre centré sur 5 nm, selon les étapes suivantes :

15

- on a d'abord préparé un précipité de CeO₂ suivant le procédé de thermo-hydrolyse à 100°C d'une solution de nitrate cérique partiellement neutralisée décrit dans la demande de brevet EP 208 580 ;
- on a ensuite dispersé 250 g du précipité de thermohydrolyse obtenu, à 68,6% en CeO₂, dans 200 g eau déminéralisée, puis on a laissé reposer une nuit à température ambiante ;
- on a centrifugé à 4500 tours par minute durant 15 minutes, puis on a lavé et concentré la phase surnageante, par ultrafiltration sur une membrane de 3 KD.

20

La concentration de la dispersion colloïdale qu'on a obtenue est de 43% en poids, soit de 4,15 M en CeO₂.

25

1-2. Préparation d'un composé mésostructuré SiO₂/CeO₂

30

(1) Dans un réacteur, à température ambiante, on a additionné 2 g de Pluronics P123 (copolymère POE₍₂₀₎-PPO₍₇₀₎-POE₍₂₀₎) en provenance de la société BASF et 58,1 g d'eau déminéralisée. On a ensuite ajouté 16,9 g d'une solution d'HCl à 2 moles / litre. Le mélange a été mis sous agitation à l'aide d'un barreau aimantée. Le milieu ainsi obtenu a été maintenu à 37°C.

(2) On a additionné sous agitation et de manière instantanée 4 g de la dispersion colloïdale (D) précédemment préparée.

5 (3) 2,08 g de TEOS (tétra-éthyl ortho-silicate, MW= 208 g) ont ensuite été additionnés à débit constant en une heure à l'aide d'une pompe (pousse-seringue KDS).

Le rapport molaire ($\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$) introduit est de 50:50.

10 L'ensemble réactionnel a été mis sous agitation à température de 37°C pendant 20 heures. On a ensuite transféré la dispersion obtenue dans une enceinte fermée, puis on l'a mise à l'étuve à 80°C pendant une nuit.

Le produit solide a été récupéré par centrifugation à 4500 tours par minute puis lavé par un volume d'eau déminéralisée équivalent au volume initial de l'ensemble réactionnel.

15 Après séparation par centrifugation, le produit solide a été mis à sécher à température ambiante sous atmosphère d'air.

20 (4) Le produit a été ensuite calciné en température (500°C) pendant 6 heures. La montée en température utilisée a été de 1°C / mn.

Par mesures d'adsorption BET à l'azote, la surface spécifique mesurée pour le composé mésostructuré obtenu est de 534 m²/g et le volume poreux est de 0,37 ml /g. La taille des mésopores est quant à elle de 4 nm.

25 Par microscopie électronique à transmission sur des échantillons soumis à une ultramicrotomie, on observe une texture ordonnée du matériau.

Dans la structure mésoporeuse observée, la distance centre à centre des pores déterminée est de l'ordre de 14 nm, ce qui suggère une épaisseur des parois de l'ordre de 10 nm.

30 A haute résolution, on distingue des particules parfaitement cristallisées de CeO_2 , insérés dans les parois de la structure mésoporeuse. Par

analyse chimique localisée, on montre que ces particules de CeO₂ sont parfaitement dispersées au sein des parois de SiO₂.

1-3. Imprégnation et dopage de la mésostructure obtenue

5

On a introduit 2 g du matériau mésostructuré obtenu dans l'étape 1-2 dans 50 mL d'une solution de nitrate de zirconyle à 0,25 mol/L en zirconium (rapport molaire NO₃/Zr = 1,3). On a placé ce milieu sous agitation durant une heure à 25°C.

10

La dispersion réalisée a ensuite été soumise à une centrifugation à 4500 tours par minute durant 15 minutes.

Le culot de centrifugation a été récupéré puis a été séché en le laissant à l'air libre à 25°C durant 16 heures.

15

Le solide obtenu a ensuite été placé dans une étuve à 80°C pendant 8 heures.

On a ensuite porté progressivement le solide à 400°C, à raison d'une montée en température de 1°C par minute. On a alors laissé le solide à 400°C pendant 6 heures, puis on a laissé la température décroître progressivement jusqu'à 25°C.

20

L'opération d'imprégnation traitement thermique a été renouvelée une fois sur le solide obtenu (immersion dans 50 mL d'une solution de nitrate de zirconyle à 0,25 mol/L en zirconium, agitation durant une heure, centrifugation à 4500 tours par minute durant 15 minutes, séchage de 16 heures à 25°C, 8 heures d'étuve à 80°C, élévation progressive (de la température 1°C par minute) jusqu'à 400°C, maintien à 400°C durant 6 heures et décroissance lente de la température).

Par analyse de fluorescence sous rayons X, on détermine les proportions molaires suivantes des cations Ce, Si et Zr au sein du matériau obtenu à la suite de ces différentes étapes :

30

(Si : Ce : Zr) = (45% : 45% : 10%).

Par analyse BET, la surface spécifique du produit obtenue est mesurée égale à 275 m²/g, et la répartition poreuse observée est centrée sur 4 à 5 nm.

Par diffraction de rayons X, on observe un spectre très proche de celui d'un oxyde de cérium pur, avec des pics très légèrement décalés vers les petites distances, et la présence très faible de pics attribuables à une structure ZrO₂ quadratique, indiquant la présence de cristallites de ZrO₂.

10 **Exemple 2 : préparation d'un matériau mésostructuré intégrant, au sein
d'une matrice minérale liante de silice, des particules nanométriques
d'oxyde de cérium dopées par du zirconium en solution solide.**

On a introduit 2 g du matériau mésostructuré obtenu dans l'étape
15 1-2 de l'exemple 1 dans 50 mL d'une solution de nitrate de zirconyle à 1,5 mol/L
en zirconium (rapport molaire NO₃/Zr = 1,3). On a placé ce milieu sous agitation
durant une heure à 25°C.

La dispersion réalisée a ensuite été soumise à une centrifugation
à 4500 tours par minute durant 15 minutes.

20 Le culot de centrifugation a été récupéré puis a été séché en le
laissant à l'air libre à 25°C durant 16 heures.

Le solide obtenu a ensuite été placé dans une étuve à 80°C
pendant 8 heures.

25 On a ensuite porté progressivement le solide à 400°C, à raison
d'une montée en température de 1°C par minute. On a alors laissé le solide à
400°C pendant 6 heures, puis on a laissé la température décroître
progressivement jusqu'à 25°C.

30 Par analyse de fluorescence sous rayons X, on détermine les
proportions molaires suivantes des cations Ce, Si et Zr au sein du matériau
obtenu à la suite de ces différentes étapes :

(Si: Ce: Zr) = (41% : 41%: 18%).

Par analyse BET, la surface spécifique du produit obtenue a été mesurée égale à 236 m²/g, avec une répartition poreuse centrée sur 4 à 5 nm.

Par diffraction de rayons X, on observe un spectre très proche de 5 celui d'un oxyde de cérium pur, avec des pics très légèrement décalés vers les grandes distances (paramètre de maille de 5,39 angströms), et la présence très faible de raies attribuables à une structure ZrO₂ quadratique, indiquant la présence de cristallites de ZrO₂.

10 Par microscopie électronique à transmission sur une couche ultramicrotome, on observe des domaines riches en ZrO₂ bien définis, de l'ordre de 200 nm de longueur.

15 **Exemple 3 : préparation d'un matériau mésostucturé intégrant, au sein d'une matrice minérale liante de silice, des particules nanométriques d'oxyde de cérium dopées par du lanthane en solution solide.**

On a introduit 2 g du matériau mésostucturé obtenu dans l'étape 1-2 de l'exemple 1 dans 50 mL d'une solution de nitrate de lanthane à 20 0,25 mol/L en lanthane. On a placé ce milieu sous agitation durant une heure à 25°C.

La dispersion réalisée a ensuite été soumise à une centrifugation à 4500 tours par minute durant 15 minutes.

25 Le culot de centrifugation a été récupéré puis a été séché en le laissant à l'air libre à 25°C durant 16 heures.

Le solide obtenu a ensuite été placé dans une étuve à 80°C pendant 8 heures.

On a ensuite porté progressivement le solide à 400°C, à raison d'une montée en température de 1°C par minute. On a alors laissé le solide à

400°C pendant 6 heures, puis on a laissé la température décroître progressivement jusqu'à 25°C.

L'opération d'imprégnation traitement thermique a été renouvelée une fois sur le solide obtenu (immersion dans 50 mL d'une solution de nitrate de lanthane à 0,25 mol/L en lanthane, agitation durant une heure, centrifugation à 4500 tours par minute durant 15 minutes, séchage de 16 heures à 25°C, 8 heures d'étuve à 80°C, élévation progressive de la température (1°C par minute) jusqu'à 400°C, maintien à 400°C durant 6 heures et décroissance lente de la température).

Par analyse de fluorescence sous rayons X, on détermine les proportions molaires suivantes des cations Ce, Si et Zr au sein du matériau obtenu à la suite de ces différentes étapes :

$$(Si: Ce: La) = (47\% : 47\% : 6\%).$$

Par analyse BET, la surface spécifique du produit obtenu a été mesurée égale à 275 m²/g, avec une répartition poreuse centrée sur 4 à 5 nm.

Par diffraction de rayons X, on observe un spectre très proche de celui d'un oxyde de cérium pur, avec des pics très légèrement décalés vers les grandes distances.

20

Exemple 4 : préparation d'un matériau mésostructuré intégrant, au sein d'une matrice minérale liante de silice, des particules nanométriques d'oxyde de cérium dopées par du lanthane en solution solide.

On a introduit 2 g du matériau mésostructuré obtenu dans l'étape 1-2 de l'exemple 1 dans 50 mL d'une solution de nitrate de lanthane à 1,5 mol/L en lanthane. On a placé ce milieu sous agitation durant une heure à 25°C.

La dispersion réalisée a ensuite été soumise à une centrifugation à 4500 tours par minute durant 15 minutes.

Le culot de centrifugation a été récupéré puis a été séché en le laissant à l'air libre à 25°C durant 16 heures.

Le solide obtenu a ensuite été placé dans une étuve à 80°C pendant 8 heures.

5 On a ensuite porté progressivement le solide à 400°C, à raison d'une montée en température de 1°C par minute. On a alors laissé le solide à 400°C pendant 6 heures, puis on a laissé la température décroître progressivement jusqu'à 25°C.

10 Par analyse de fluorescence sous rayons X, on détermine les proportions molaires suivantes des cations Ce, Si et Zr au sein du matériau obtenu à la suite de ces différentes étapes :

$$(Si: Ce: La) = (42\% : 42\% : 16\%).$$

Par analyse BET, la surface spécifique du produit obtenue a été mesurée égale à 200 m²/g, avec une répartition poreuse centrée sur 4 à 5 nm.

15 Par diffraction de rayons X, on observe un spectre très proche de celui d'un oxyde de cérium pur, avec des pics très légèrement décalés vers les grandes distances (paramètre de maille de 5,43 angströms).

20 Par microscopie électronique à transmission sur une couche ultramicrotome, on a observé des domaines riches en lanthane, et des cristallites à base de lanthane.

En soumettant le solide à une analyse RMN du silicium, on a observé l'apparition d'un pic à un déplacement chimique de -80 ppm, indiquant une insertion du lanthane au sein de la matrice de silice.

25 On a ensuite soumis le solide à une calcination de 800°C pendant 6 heures (élévation progressive de la température (1°C par minute) jusqu'à 800°C, maintien à 800°C durant 6 heures). Par diffraction de rayons X, on observe un spectre très proche de celui d'un oxyde de cérium pur, avec des pics très légèrement décalés vers les grandes distances (paramètre de maille

de 5,45 angströms) et des pics caractéristiques d'une phase La_2O_3 , reflétant la formation de cristallites d'oxyde de lanthane.

REVENDICATIONS

1. Matériau mésostructuré comprenant une phase minérale, au sein de laquelle sont dispersées des particules de dimensions nanométriques comprenant au moins un oxyde métallique à l'état cristallin, choisi parmi un oxyde de cérium, un oxyde de zirconium, un oxyde de titane, ou un oxyde d'une terre rare autre que le cérium, ledit oxyde comprenant au moins un élément métallique M, sous forme cationique, en solution solide au sein du réseau cristallin dudit oxyde.

10 2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est thermiquement stable.

15 3. Matériau selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il présente, au moins à un niveau local, une ou plusieurs mésostructure(s) choisie(s) parmi les mésostructures mésoporeuses de symétrie hexagonale tridimensionnelle P63/mmc, de symétrie hexagonale bidimensionnelle, de symétrie cubique tridimensionnelle Ia3d, Im3m ou Pn3m ; parmi les mésostructures de type vésiculaires ou lamellaires, ou parmi les mésostructures de type vermiculaires.

20 4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que lesdites particules de dimensions nanométriques sont des particules de morphologie sphérique ou isotrope dont au moins 50% de la population possède un diamètre moyen compris entre 1 et 10 nm, ou bien des particules fortement anisotropes de type bâtonnets, dont au moins 50% de la population possède un diamètre transversal moyen compris entre 1 et 10 nm et une longueur moyenne ne dépassant pas 100 nm.

25 5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'oxyde métallique présent au sein desdites particules de dimensions nanométriques possède un taux de cristallinité de 30 à 100% en volume.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la quantité de cations de l'élément M en solution solide (ou, le cas échéant, de la totalité des dopants en solution solide) représente au moins 0,2 % de la quantité totale de cations métalliques présents dans l'oxyde.

5 7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdites particules de dimensions nanométriques sont des particules à base d'oxyde de cérium, et en ce que ledit élément M est choisi parmi les terres rares autres que le cérium, les métaux de transitions susceptibles de pouvoir être intégrés sous forme cationique en solution solide
10 au sein d'un oxyde de cérium, ou les métaux alcalino-terreux.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdites particules de dimensions nanométriques sont des particules à base d'oxyde de zirconium, et en ce que ledit élément M est choisi parmi les terres rares, les métaux de transitions susceptibles de pouvoir
15 être intégrés sous forme cationique en solution solide au sein d'un oxyde de zirconium, ou les métaux alcalino-terreux.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdites particules de dimensions nanométriques sont des particules à base d'oxyde de titane, et en ce que ledit élément M est choisi
20 parmi les terres rares, les métaux de transitions susceptibles de pouvoir être intégrés sous forme cationique en solution solide au sein d'un oxyde de titane, ou les métaux alcalino-terreux.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdites particules de dimensions nanométriques sont
25 des particules à base d'un oxyde d'une terre rare autre que le cérium, et en ce que ledit élément M est choisi parmi les terres rares autres que la terre rare constitutive dudit oxyde, les métaux de transitions susceptibles de pouvoir être intégrés sous forme cationique en solution solide au sein d'un oxyde de terre rare, ou les métaux alcalino-terreux.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ladite phase minérale est au moins partiellement constituée de silice.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, 5 caractérisé en ce que la phase minérale comprend en outre des cations métalliques du métal M et/ou des clusters à base du métal M, dispersés au sein de ladite phase minérale et/ou à la surface de ladite phase minérale.

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'une partie au moins des particules de dimensions 10 nanométriques dispersées au sein de la phase minérale liante est en contact avec les parties poreuses constituant l'espace interne du matériau.

14. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le rapport molaire phase minérale liante/particules de dimensions nanométriques est compris entre 20:80 et 99,5:0,5.

15. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend des cristallites à base d'oxyde, d'hydroxyde, d'oxy-hydroxyde, de carbonate ou d'hydroxy-carbonate dudit élément M.

16. Matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que ledit matériau présente une surface spécifique BET comprise entre 750 et 2300 m² par cm³ de matériau.

17. Procédé de préparation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

25 (a) réaliser une mésostructure minérale intégrant, au sein de ses parois, des particules de dimensions nanométriques comprenant un oxyde métallique à l'état cristallin, choisi parmi un oxyde de cérium, un oxyde de

zirconium, un oxyde de titane, ou un oxyde d'une terre rare autre que le cérium ;

- 5 (b) introduire, au sein de la structure mésoporeuse obtenue, un composé à base dudit élément M, la teneur totale en élément M introduit au sein de la structure, rapportée à la surface totale développée par la mésostructure, étant inférieure à 5 micromoles de cation par m² de surface; et
- (c) soumettre la mésostructure ainsi réalisée à une température au moins égale à 300 °C, et non supérieure à 1000 °C.

10 18. Procédé de préparation selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'étape (a) est conduite en mettant en œuvre les étapes consistant à :

- 15 (a1) former un milieu initial comprenant un agent texturant, à savoir un composé amphiphile de type tensioactif susceptible de former des micelles dans le milieu réactionnel ;
- 20 (a2) ajouter au milieu de l'étape (a1) une dispersion colloïdale de particules de dimensions nanométriques à base d'un oxyde métallique à l'état cristallin, choisi parmi un oxyde de cérium, un oxyde de zirconium, un oxyde de titane, ou un oxyde d'une terre rare autre que le cérium ;
- (a3) former une phase minérale mésostructurée, par ajout dans le milieu d'un précurseur minéral ; et
- (a4) éliminer l'agent texturant par traitement thermique ou entraînement par un solvant.

25 19. Procédé de préparation selon la revendication 17 ou selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape (b) est conduite en immergeant le matériau mésostructuré obtenu à l'issu de l'étape (a) au sein

d'une solution comprenant l'élément M à une concentration comprise entre 0,1 et 1,5 mol/L, puis en filtrant le milieu obtenu.

20. Procédé de préparation selon la revendication 17 ou selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape (b) est conduite en 5 immergeant le matériau mésosctructuré obtenu à l'issu de l'étape (a) au sein d'une solution aqueuse ou hydro-alcoolique comprenant des cations du métal M à une concentration comprise entre 0,2 et 1,5 mol/L, puis en soumettant le milieu obtenu à une centrifugation, à raison de 2000 à 5000 tours par minutes, pendant une durée n'excédant pas 30 minutes.

10 21. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé en ce qu'il comprend, suite au processus d'imprégnation/traitement thermique des étapes (b) et (c), un ou plusieurs cycles ultérieurs d'imprégnation/ traitement thermique mettant en oeuvre des étapes de type (b) et (c), conduites sur le solide obtenu à l'issu du cycle 15 précédent.

22. Utilisation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 ou d'un matériau susceptible d'être obtenu selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, à titre de catalyseur hétérogène acide, basique ou redox.

20 23. Utilisation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 ou d'un matériau susceptible d'être obtenu selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, où ledit matériau comprend au sein des parois de sa mésosctructure des particules d'oxyde de cérium intégrant du manganèse en solution solide, à titre de catalyseur d'absorption d'oxydes 25 azotés.

24. Utilisation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 ou d'un matériau susceptible d'être obtenu selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, à titre de support pour des espèces catalytique.

25. Catalyseur susceptible d'être obtenu en supportant des espèces catalytiques sur un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 ou d'un matériau susceptible d'être obtenu selon l'une quelconque des revendications 17 à 21.